

JP2002217071

Publication Title:

ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

Abstract:

Abstract of JP2002217071

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double-layer capacitor where capacitance per electrode volume is large, and energy density is high.
SOLUTION: The mixture of the colloid liquid of metal oxide and carbon is heat-treated, a composite material formed by the obtained metal oxide and carbon is used for preparing an electrode, and the electrode and organic-solvent electrolyte are used for composing the electric double-layer capacitor. As the metal oxide, the oxide of metal that belongs to the range of group 3 to 12 in fourth to sixth period in a periodic table is preferable. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-217071

(P2002-217071A)

(43) 公開日 平成14年8月2日(2002.8.2)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル*(参考)

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

9/038

3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-11335(P2001-11335)

(22) 出願日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(71) 出願人 000003810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 阿部 浩史

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 森本 英行

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 電極体積当たりの静電容量が大きく、高エネルギー密度の電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 金属酸化物のコロイド液と炭素との混合物を加熱処理し、得られた金属酸化物と炭素からなる複合材料を用いて電極を作製し、該電極と有機溶媒系の電解液を用いて電気二重層キャパシタを構成する。上記金属酸化物としては、周期表の第4周期から第6周期で第3族から第12族の範囲内に属する金属の酸化物が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物のコロイド液と炭素との混合物を、加熱処理して得られた前記金属酸化物と炭素からなる複合材料を用いた電極と、有機溶媒系の電解液を備えてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 金属酸化物が、周期表の第4周期から第6周期で第3族から第12族の範囲内に属する金属の酸化物である請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層キャパシタに関し、さらに詳しくは、電極体積当たりの静電容量が大きく、高エネルギー密度の電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球の環境問題などから、エンジン駆動であるガソリン車やディーゼル車に代わってモーター駆動である電気自動車、あるいはモーターとエンジンの両方を搭載したハイブリッド車への期待が高まっている。それらの電気自動車やハイブリッド車ではモーターを駆動させるための電源として電池が使われる。

【0003】電気自動車に使われる電池は重量や体積が非常に大きく、コスト的な面も踏まえれば、繰り返し使用できる充電型の電池、すなわち、二次電池が好ましい。そのような二次電池としては、例えば、鉛電池、ニッケル・カドミウム（ニカド）電池、ニッケル水素電池などが挙げられ、これらの二次電池は導電性の高い酸性またはアルカリ性の水系電解液を用いているので、高い電流を取り出すことが可能である。

【0004】しかしながら、水系電解液を用いた二次電池は、導電性に優れるという長所を有するものの、水の電気分解電圧が1.23Vであるため、単セルからはそれ以上の高い電圧を得ることができない。しかるに、電気自動車の電源としては200V前後の電圧が必要であることから、そのような高電圧を得るためには多くの電池を直列に接続しなければならず、したがって、小型・軽量化に際して極めて不利である。

【0005】高電圧型の二次電池としては、有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池が挙げられる。このリチウムイオン二次電池では、分解電圧の高い有機溶媒を電解液溶媒としているため、最も卑な電位を示すリチウム（イオン）を負極活物質として用い、遷移金属とリチウムからなる複合酸化物を正極活物質として用いた場合、平均作動電圧として3.6V、最高電圧として4V以上の高い電圧を示す。現在市販されているリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンの吸蔵および脱離が可能な炭素を負極活物質として用い、コバルトとリチウムからなるコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を正極活物質として用いたものが主流であり、電解液としては、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）などのリチウム

塩を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状炭酸エステルやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状炭酸エステルとの混合溶媒に溶解したものが用いられている。

【0006】このリチウムイオン二次電池は、水系二次電池に比べて高電圧であり、重量当たりのエネルギー密度で100Wh/kg以上、体積当たりのエネルギー密度としては250Wh/l以上と非常に高いエネルギー密度を示すが、有機溶媒系の電解液を用いているためイオン伝導性が水系電解液に比べて低く、出力特性が悪いという問題があった。そのため、電極の薄膜化や電解液の改良などにより高出力化が進められているが、電気自動車用の電源としては300A程度の瞬間電流が必要とされるため、電極の薄膜化などでは実用化しがたいという問題があった。

【0007】そこで、電池に代わる電源として電気二重層を利用したキャパシタが注目されはじめてきた。電気二重層キャパシタは、活性炭などの分極性電極を正負極に、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒に四フッ化ホウ素の四級アンモニウム塩を溶解したものを電解液とした構成であり、電極表面と電解液との界面に生じる電気二重層を静電容量として蓄電する電源であるため、電池のような酸化還元反応を起こさず、その分、高い電流を取り出すことが可能であるとともに、サイクル劣化がないという長所を有している。

【0008】この電気二重層キャパシタでは、静電容量を多く蓄えるために高比表面積の材料を両電極に用いるのが一般的であり、特に活性炭が多用されている。活性炭は原料または細孔を開けるための賦活処理法などにより種々に区別されるが、いずれも1000m²/gをこえる高い比表面積を有しているため、電気二重層キャパシタの電極材料としては好適である。

【0009】しかしながら、前記活性炭にバインダーを加え、必要に応じてカーボンブラックやアセチレンブラックなどの導電助剤を添加したものを混合・成形して両極とし、電解液として例えば（ C_2H_5 ）₄NBF₄や（ C_2H_5 ）₄NPF₆などの四級アンモニウム塩やホスホニウム塩をプロピレンカーボネートなどの炭酸エステルやγ-ブチロラクトンなどの有機溶媒に溶解したものをを用いて、電気二重層キャパシタを構成した場合、出力特性やサイクル特性に優れるという利点を有するものの、容量が極めて低いためにエネルギー密度の面で電池に遠く及ばないという問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来の電気二重層キャパシタの問題点を解決し、従来の電気二重層キャパシタにおける電極よりも大きい静電容量を蓄えることが可能な電極材料を開発し、それを用いて電極体積当たりの静電容量が大きく、高エネルギー密度の電気二重層キャパシタを提供することを目的とす

る。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属酸化物のコロイド液に活性炭、アセチレンブラック、カーボンナノチューブなどの炭素を加えて混合し、得られた混合物を加熱処理して得られた複合材料を用いて電極を作製すると、単に炭素を用いて電極を作製した場合よりも大きい静電容量が得られることを見出し、それに基づいて完成したものである。

【0012】すなわち、本発明は、金属酸化物のコロイド液と炭素との混合物を、加熱処理して得られた金属酸化物と炭素からなる複合材料を用いた電極と、有機溶媒系の電解液を備えてなることを特徴とする電気二重層キャパシタである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において、電極材料となる金属酸化物と炭素からなる複合材料の一方の成分を構成する金属酸化物としては、周期表（ただし、長周期型の周期表）の第4周期から第6周期で第3族から第12族の範囲内に属する金属の酸化物が好ましいが、そのベースとなる周期表の第4周期から第6周期で第3族から第12族の範囲内に属する金属の具体例としては、例えば、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hgなどが挙げらる。そして、上記金属酸化物としては、特にV、Cr、Mn、Fe、Co、Niなどの周期表の第4周期の第5族から第10族の範囲に属する金属の酸化物やそれらの金属と他の金属の少なくとも1種とを含む複合酸化物などが好ましい。

【0014】複合材料の他方の成分を構成する炭素としては、特に制限はされないが、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、活性炭、炭素微細繊維、カーボンナノチューブなどが好適に用いられ、また、微粒子状で金属酸化物との接触面積が大きい方が好ましいことから、その粒径は1000nm以下が好ましく、特にカーボンナノチューブでは100nm以下が好ましい。

【0015】前記金属酸化物はコロイド液にしてから前記炭素と混合するが、その金属酸化物と炭素との混合比率は、重量比で70:30~10:90が好ましく、特に50:50~25:75が好ましい。

【0016】金属酸化物のコロイド液の調製は、通常、金属そのものを直接コロイド液にすることが困難なので、金属粉末と例えば過酸化水素などの酸化剤を含む液と混合するか、あるいは金属の酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩などを、酸化性物質を含む液と混合して調製することが好ましい。

【0017】前記金属酸化物のコロイド液と炭素との混合にあたっては、スターラー、ボールミル、超音波分散などのいずれの混合手段も選択することができ、その混

合時の温度や時間に関しては、特に限定されることはないが、例えば0~40℃で1~12時間程度混合分散することが好ましい。加熱処理にあたっては、上記混合によって得られた液状混合物（つまり、混合分散液）をそのまま加熱処理してもよいし、また、上記混合分散液から逕過または遠心分離などにより金属酸化物と炭素との混合物をある程度分離してから加熱処理してもよい。

【0018】加熱処理時の条件は、特に限定されることはないが、温度は50℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、また、450℃以下が好ましく、300℃以下がより好ましい。時間は1時間以上が好ましく、3時間以上がより好ましく、また、72時間以下が好ましく、48時間以下がより好ましい。

【0019】上記加熱処理を経て得られた金属酸化物と炭素からなる複合材料の構造としては、炭素の粒子表面を上記金属酸化物が被覆している構造が推定される。

【0020】そして、得られた金属酸化物と炭素からなる複合材料を用いて電気二重層キャパシタの電極を作製するには、前記加熱処理後の複合材料を乳鉢やミルなどで粉碎した後、該複合材料にポリテトラフルオロエチレンやポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを加えて混合し、得られた電極合剤を適宜の手法で成形すればよい。例えば、上記電極合剤を金型に充填し、加圧成形してディスク状などに成形する方法が挙げられる。また、上記電極合剤を溶剤に分散させて電極合剤含有ペーストを調製し（この場合、バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから複合材料と混合してもよい）、得られた電極合剤含有ペーストを金属箔や金属網などからなる集電体に塗布し、乾燥して薄膜状の電極合剤層を形成する工程を経て電極を作製してもよい。ただし、電極の作製方法は、前記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。例えば、前記金属酸化物のコロイド液と炭素との混合分散液に上記同様の集電体を浸漬し、集電体の上に上記混合分散液を付着させた後に加熱処理することによって電極を作製してもよいし、上記金属酸化物のコロイド液と炭素との混合分散液にポリテトラフルオロエチレンの水性分散液などを適量加え、混合してペースト状にし、そのペーストを集電体に塗布し、加熱処理することによって電極を作製してもよい。

【0021】得られた電極を両極として電気二重層キャパシタを製造する場合、電解液が必要となる。この電解液としては有機溶媒系の電解液が用いられるが、該電解液としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状炭酸エステルや、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどの鎖状炭酸エステル、あるいはγ-ブチロラクトンなどから構成される少なくとも1種を含む有機溶媒に、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ や $(C_2H_5)_4NPF_6$ などの四級アンモニウム塩やホスホニウム塩を溶解させたもの、あるいは前記有機溶媒に $LiCoO_2$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ などのリチウム塩

を溶解させたものが好適に用いられる。

【0022】前記電極や電解液を用いて電気二重層キャパシタを製造する場合、その形状は円筒形、角形、コイン形など特に制限されることはない。円筒形の電気二重層キャパシタを製造する場合は、例えば、シート状に作製した2枚の電極の間にセパレータを介在させて巻回し、その巻回構造の電極体を円筒形の容器内に装填し、封口することによって行われる。また、角形の電気二重層キャパシタを製造する場合は、シート状の電極とセパレータとをサンドイッチ状に積層し、必要に応じてその積層体をさらに複数層積層し、その積層構造の電極体あるいは前記巻回構造の電極体を押圧して扁平状にしたものを角形の容器内に装填し、封口することによって行われる。さらに、コイン形の電気二重層キャパシタを製造する場合は、上記積層構造の電極体を扁平な円形容器内に装填し、封口することによって行われる。

【0023】本発明における複合材料は、金属酸化物と炭素、好ましくは、周期表の第4周期から第6周期で第3族から第12族の範囲内に属する金属の酸化物と炭素で構成されるが、その特性に悪影響を及ぼさない範囲内で他の物質を含んでいてもよい。

【0024】さらに、本発明においては、複合材料の表現にあたって、金属酸化物と炭素からなる複合材料と表現しているが、これは複合材料が上記金属酸化物と炭素を原料として構成されていればよいという意味である。すなわち、上記複合材料において金属酸化物と炭素の大部分は変化することなくそのままの状態が存在し、一部は上記加熱処理により複合化して存在しているものと考えられるが、そのように複合化していてもよいし、また、複合化しなくてもよいという意味である。

【0025】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例などにおいて、溶液などの濃度を示す％は、特にその基準を付記しない限り、重量％である。

【0026】実施例1

金属バナジウム1gと30%過酸化水素水100mlを混合し、氷浴中で3時間攪拌混合した。これを24時間放置して五酸化バナジウム(V_2O_5)がゾル化したコロイド液を得た。

【0027】得られた五酸化バナジウムのコロイド液3.8gにアセチレンブラック(平均粒径50nm)0.1g、水2gおよびアセトン1gを加え、スターラーで3時間攪拌して混合分散させた。得られた混合分散液を120℃で3時間加熱処理をして五酸化バナジウムとアセチレンブラックとの複合材料を得た。この複合材料における五酸化バナジウムとアセチレンブラックとの比率は重量比で1:1であった。

【0028】得られた複合材料の粉末にポリテトラフル

オロエチレン粉末を加えて混合し、得られた電極合剤をアルミニウム網からなる集電体に圧着させて電極を得た。この電極における最終的な電極合剤の組成は、五酸化バナジウム：アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレン=32:63:5(重量比)であった。

【0029】電解液としては1M(C_2H_5)₄NBF₄/PC[プロピレンカーボネート(PC)に(C_2H_5)₄NPF₆を1mol/l溶解させて調製した電解液]を用い、セパレータとしては微孔性ポリエチレンフィルムを用い、このセパレータが前記2枚の電極の間に介在する態様で電極とセパレータとを積層し、その積層構造の電極体を用いて、直径20mm、高さ1.6mmのコイン形電気二重層キャパシタを製造した。

【0030】実施例2

アセチレンブラックに代えて、平均粒径30nmの炭素微細繊維を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして電極を作製した。得られた電極を用いた以外は、実施例1と同様にコイン形電気二重層キャパシタを製造した。なお、上記電極における最終的な電極合剤の組成は、五酸化バナジウム：炭素微細繊維：ポリテトラフルオロエチレン=32:63:5(重量比)であった。

【0031】実施例3

金属マンガ0.5gと30%過酸化水素水100mlを混合し、氷浴中で3時間攪拌混合した。これを24時間放置して、二酸化マンガ(MnO_2)がゾル化したコロイド液を得た。

【0032】得られた二酸化マンガンのコロイド液を用いた以外は、実施例1と同様に電極を作製し、かつコイン形電気二重層キャパシタを製造した。なお、上記電極における最終的な電極合剤の組成は、二酸化マンガ：アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレン=32:63:5(重量比)であった。

【0033】比較例1

実施例1で用いたものと同様のアセチレンブラック0.1gに60%ポリテトラフルオロエチレン分散液0.042gを加え、混合したのち120℃で3時間加熱処理して電極合剤を得た。この電極合剤を用いた以外は実施例1と同様に電極を製造した。そして、得られた電極を用いた以外は、実施例1と同様にコイン形電気二重層キャパシタを作製した。なお、上記電極における最終的な電極合剤の組成は、アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレン=80:20(重量比)であった。

【0034】比較例2

実施例2で用いたものと同様の炭素微細繊維0.08gにアセチレンブラック0.01gおよび60%ポリテトラフルオロエチレン分散液0.017gを加え、以後、比較例1と同様にして電極を作製した。そして、得られた電極を用いた以外は、実施例1と同様にコイン形電気二重層キャパシタを製造した。なお、上記電極における最終的な電極合剤の組成は、炭素微細繊維：アセチレン

ブラック：ポリテトラフルオロエチレン＝８０：１０：１０（重量比）であった。

【００３５】上記実施例１～３および比較例１～２の電気二重層キャパシタを充電カット電圧３Ｖ、放電電圧０Ｖ、充放電電流２ｍＡで定電流充放電試験を行って静電容量を測定した。１サイクル目および１０００サイクル

目の放電側の静電容量を表１に示す。なお、表１には、静電容量を、電極重量当たりの静電容量（Ｆ／ｇ）および電極体積当たりの静電容量（Ｆ／ｃｍ^３）で示す。

【００３６】

【表１】

	１サイクル目		１０００サイクル目	
	Ｆ／ｇ	Ｆ／ｃｍ ^３	Ｆ／ｇ	Ｆ／ｃｍ ^３
実施例１	５５	４５	５５	４５
実施例２	４５	４０	４５	４０
実施例３	４５	４０	４５	４０
比較例１	２	１	２	１
比較例２	５０	３０	５０	３０

【００３７】表１に示す結果から明らかなように、電極重量当たりの静電容量（Ｆ／ｇ）は、実施例１～３と比較例２との間に大きな差は見られなかったが、電極体積当たりの静電容量（Ｆ／ｃｍ^３）は実施例１～３の方が比較例１～２よりも大きかった。これは実施例１～３では、その電極が、限られた体積内により多くのエネルギーを蓄電可能であることに基づくものと考えられる。なお、比較例１の静電容量が小さかったのは、比較例１で

用いたアセチレンブラックが比較例２で用いた炭素微細繊維より比表面積がかなり低かったため、表面に吸着するイオンの量が制限されることによるものと考えられる。

【００３８】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、電極体積当たりの静電容量が大きく、高エネルギー密度の電気二重層キャパシタを提供することができた。